

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 41 40 499 A 1

⑲ Aktenzeichen: P 41 40-499.8  
⑳ Anmeldetag: 9. 12. 91  
㉑ Offenlegungstag: 17. 6. 93

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 08 J 5/12

C 08 L 71/10  
C 08 L 81/02  
C 08 L 67/02  
B 32 B 27/06  
B 29 C 43/20  
// B32B 27/10, 27/12,  
15/08, 15/02.5/16,  
31/22

DE 41 40 499 A 1

⑦① Anmelder:

PCD Petrochemie Danubia Deutschland GmbH, 8000  
München, DE

⑦② Erfinder:

Erfinder wird später genannt werden

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 40 09 557 A1  
DE 35 00 707 A1  
DE 35 00 706 A1  
DE 34 16 856 A1  
US 47 28 561  
US 39 97 386  
US 39 59 567  
SU 4 54 238

Derwent-Referat: Nr.91-242666/33 zu JP 03-158229 A;  
Nr.89-266608/37 zu JP 01-192546;  
Nr.84-097217/16 zu JP 59-041897;  
Nr. 59700K/25 1983 zu JP 58-078796;

⑤④ Verbunde auf Basis von Polyarylenetherketonen, Polyphenylensulfiden oder thermoplastischen Polyestern

⑤⑦ Verbunde aus Polyarylenetherketonen, Polyphenylensulfiden oder thermoplastischen Polyestern sowie gegebenenfalls aus zusätzlichen weiteren Formteilen, die durch Verpressen der Ausgangsteile bei Temperaturen zwischen der Glasübergangstemperatur und dem Schmelzpunkt der Polyarylenetherketone, Polyphenylensulfide oder Polyester erhalten werden.

BEST AVAILABLE COPY

DE 41 40 499 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft kleberlose Verbunde aus Polyarylenetherketonen, Polyphenylensulfiden oder thermoplastischen Polyestern, gegebenenfalls mit weiteren Verbundbestandteilen, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbunde.

Lamine aus Polyesterfolien und Glimmerpapier bzw. Keramikfaserpapieren, die mit Hilfe von Klebern verklebt sind, werden beispielsweise als Isolierfolien in der Elektroindustrie, z. B. für Motoren, Generatoren und Transformatoren verwendet. Ein wesentlicher Nachteil dieser Lamine ist die Anwesenheit einer Kleberschicht, die in einem gesonderten Arbeitsgang aufgetragen werden muß und die eine Schwachstelle im Laminat darstellt.

Aufgabe der Erfindung war es, Verbunde mit verbesserten Eigenschaften nach einem einfachen Verfahren herzustellen. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß Formteile aus Polyarylenetherketonen, Polyphenylensulfiden oder thermoplastischen Polyestern bei Temperaturen zwischen deren Glasübergangstemperatur und deren Schmelzpunkt mit den anderen Verbundbestandteilen verpreßt werden.

Gegenstand der Erfindung sind demnach Verbunde, die aus Formteilen aus Polyarylenetherketonen (PAEK) und/oder Polyphenylensulfiden (PPS) und/oder thermoplastischen Polyestern (PES) und gegebenenfalls weiteren Formteilen bestehen, die durch Verpressen der Formteile bei Temperaturen zwischen der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) und dem Schmelzpunkt der PAEK, PPS oder PES erhältlich sind. Die Verbunde können entweder aus Formteilen aus gleichen Materialien oder aus verschiedenen Materialien bestehen, die in zwei oder mehreren Lagen miteinander verbunden sind.

Ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Verbunde liegt darin, daß sie nur aus den zu verbindenden Bestandteilen bestehen und keine artfremden Materialien zum Verkleben der einzelnen Schichten notwendig sind. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbunde gelingt bereits bei Temperaturen unter dem Schmelzpunkt der PAEK, PPS bzw. PES. Dies bringt gegenüber den bekannten Schmelzklebverfahren den Vorteil, daß die zu verbindenden Formteile nicht aufgeschmolzen werden müssen und damit sowohl ihre Formstabilität und gleichmäßige Dicke, als auch ihre elektrischen und mechanischen Eigenschaften erhalten bleiben. Ein zusätzlicher Vorteil liegt außerdem darin, daß aufgrund der wesentlich tieferen Temperaturen beim Verpressen die Herstellung einfacher und der Energieverbrauch wesentlich geringer ist.

Bevorzugt werden die Verbunde bei Temperaturen zwischen  $T_g$  und  $(T_g + 100^\circ\text{C})$ , besonders bevorzugt zwischen  $(T_g + 10^\circ\text{C})$  und  $(T_g + 60^\circ\text{C})$  verpreßt. Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es auch möglich, die Klebrigkeit bzw. Adhäsion der PAEK-, PPS- und PES-Formteile und damit die Haftung der Verbundteile entsprechend den Anforderungen an die Verbunde zu steuern. So ist die Adhäsion bzw. Haftung zwischen den zu verbindenden Teilen beispielsweise beim Verpressen beim  $T_g$  weniger fest, sie steigt bis zu einer Temperatur von etwa  $(T_g + 10^\circ\text{C})$  bis etwa  $(T_g + 100^\circ\text{C})$  zu einem Maximum, um dann bis zum Schmelzpunkt wieder abzufallen. Dies ist vor allem dort von Vorteil, wo eine definierte Haftung erforderlich ist. Beispielsweise ist bei bestimmten Elektrolaminaten, welche als sogenannte Sicherheitsisolierung aus mehreren Einzellagen bestehen, für Prüfzwecke eine zerstörungsfreie

Delaminierbarkeit erforderlich und somit eine relativ geringe Haftung. Andererseits ist beispielsweise für Standard-Elektrolamine eine besonders gute Haftung erforderlich.

Eine weitere Möglichkeit zur Einstellung einer definierten Haftung besteht darin, die Preßzeit oder den Preßdruck zu variieren, wobei eine kurze Preßzeit oder ein geringer Preßdruck eine entsprechend geringere Haftung der Verbundteile bewirkt. Der Preßdruck liegt üblicherweise bei etwa 0,5 bis 4 bar. Besonders wirkungsvoll kann die Klebrigkeit und Adhäsion im Verbund durch das Verhältnis des kristallinen und amorphen Anteils in den verwendeten PAEK-, PPS- und PES-Formteilen gesteuert werden. So wird beispielsweise bei Verwendung von PAEK-, PPS- oder PES-Folien mit geringem kristallinem Anteil (beispielsweise 0 bis ca. 15% kristalliner Anteil), die durch rasches Abkühlen der Schmelze bei der Folienherstellung erhalten werden, eine wesentlich stärkere Klebrigkeit und Adhäsion der Verbunde erreicht, als bei Verwendung von Folien mit höherem kristallinem Anteil (beispielsweise ca. 15 bis ca. 30% kristalliner Anteil), die durch langsames Abkühlen der Schmelze bei der Folienherstellung oder durch nachträgliches Tempern der Folie erhalten werden. Zur Erzielung von Verbunden mit guter Haftung werden bevorzugt hochamorphe Formteile aus PAEK, PPS und/oder PES mit einem kristallinen Anteil von etwa 0 bis 15% verwendet.

Als PAEK-, PPS- und PES-Formteile sind insbesondere Folien, Bänder oder Platten, jedoch auch dreidimensionale Bauteile wie z. B. Tiefziehartikel, Spritzgußartikel, Rohre oder Hülsen zu verstehen. Als weitere Formteile, die gegebenenfalls bei der Herstellung der Verbunde mitverpreßt werden, kommen insbesondere anorganische oder organische Papiere, beispielsweise Glimmerpapiere, Aramidpapiere (z. B. Nomex® 411 von Du Pont), Papiere auf Basis von Cellulose, Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid (z. B. Tufquin®, bzw. Cequin®, von Fa. Quin-T, USA; anorganische oder organische Vliese, Gewebe oder Fadengelege, beispielsweise auf Basis von natürlichen oder synthetischen Textilfasern, Glasfasern oder Kohlefasern; Metallgewebe, Metallfolien, z. B. Kupferfolien; Kunststoffolien; sowie anorganische oder organische Pigmente und Pulver, wie z. B. Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ) oder Calciumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) in Frage. PAEK sind kommerziell erhältlich, beispielsweise Polyetherketone (PEK) als Ultraprak® (BASF), Polyetheretherketone (PEEK) als Victrex® (ICI), Polyetherketonketone (PEKK) von Du Pont, Polyetheretherketonketone (PEEKK) als Hostatec® (Hoechst). PPS ist ebenfalls kommerziell erhältlich, beispielsweise als Fortron® (Hoechst) oder Ryton® (Phillips). Als PES kommen beispielsweise Polyethylenterephthalat (PETP), z. B. Melinex® von Fa. ICI oder Polybutylenterephthalat (PBTP), z. B. Vestodur® von Fa. Hüls in Frage. PAEK bzw. PPS sind beispielsweise in der DE-PS 39 31 649 oder US 49 96 287 beschrieben.

BEST AVAILABLE COPY

Glasübergangstemperaturen (T<sub>g</sub>) und Schmelzpunkte (T<sub>m</sub>) in °C

	T <sub>g</sub>	T <sub>m</sub>
PEK	170	380
PEEK	143	334
PEEKK	160	365
PEKK	190	400
PPS	90	280
PETP	70	255
PBTP	60	220

Die Verarbeitung der PAEK, PPS bzw. PES zu Formteilen erfolgt nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch Extrusion, Tiefziehen, Pulverpreßverfahren oder Spritzguß. Die Herstellung von Folien gelingt beispielsweise durch Aufschmelzen der Granulate im Extruder, Extrusion durch eine Düse und Abkühlen der Schmelze im Wasserbad oder auf einer Gießwalze. Dabei kann durch rasches Abkühlen der amorphe Anteil des Polymeren erhöht werden. Langsames Abkühlen durch höhere Gießwalzen-temperatur bzw. nachträgliches Tempern führen zu einer Erhöhung des kristallinen Anteils in der Folie. Auf diese Weise ist es möglich, durch entsprechende Wahl der Abkühlbedingungen bzw. durch anschließendes Tempern den kristallinen Anteil in den Formteilen zu regeln. Folien aus PAEK, PPS und PES sind auch kommerziell erhältlich, beispielsweise PEEK-Folien oder PPS-Folien als Litrex® bei PCD Polymere. Die Herstellung von PAEK-Folien ist beispielsweise in US 49 96 287 beschrieben.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbunde kann sowohl auf stationären Pressen, als auch, insbesondere für bahnförmige Verbunde, kontinuierlich erfolgen, beispielsweise auf Laminatoren, Kalandern oder Doppelbandpressen. Für die kontinuierliche Laminierung empfiehlt sich die Vorwärmung der Bahnen bzw. Folien auf Heizwalzen, in einem Wärmetunnel oder mit IR-Strahlen vor dem Einlauf in die Laminieranlage. Im Falle der Verwendung von Folien liegt deren Dicke üblicherweise bei etwa 0,005 bis 1 mm, bevorzugt bei 0,025 bis 0,2 mm. Der Vorteil der kontinuierlichen Laminierung liegt vor allem darin, daß auch mehrschichtige Laminare mit unterschiedlichsten Substraten in einfacher und energiesparender Weise in einem Durchlauf hergestellt werden können. Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es weiters auch möglich, Rohre herzustellen. Dies erfolgt beispielsweise bei Spiralwickelrohren dadurch, daß Folien schraubenförmig überlappend gewickelt und verpreßt werden. Die Herstellung von Pigment- oder Pulververbunden erfolgt beispielsweise durch Aufbringen der Pigmente oder Pulver auf PAEK-, PPS- oder PES-Folien oder -Formteile, beispielsweise mit Hilfe von Rüttelsieben oder Sprühpistolen, und anschließendes Verpressen. Der Preßdruck richtet sich nach der gewünschten Haftung der Verbundteile und liegt üblicherweise bei 0,5 bis 4 bar. Weiters kann es von Vorteil sein, einen oder mehrere der zu verbindenden Formteile vor dem Verpressen an der Oberfläche aufzurauben, beispielsweise durch mechanisches Aufrauen, chemisches Ätzen, Plasmaätzen oder Coronavorbehandlung.

In den Beispielen wurden folgende Formteile mitein-

ander verpreßt:

PEEK-Folie:  
Litrex® K, Dicke: 0,05 mm  
5 kristalliner Anteil: 7% (PCD Polymere)

PPS-Folie:  
Hergestellt aus PPS (Ryton®, Phillips) durch Extrusion bei 330°C über eine Breitschlitzdüse auf eine Gießwalze bei 20°C  
10 Dicke: 0,05 mm, kristalliner Anteil: ca. 7%  
  
Polyesterfolie:  
Hergestellt aus PETP (Polyethylenterephthalat, Melinex®, ICI) durch Extrusion bei 300°C auf eine Gießwalze bei 10°C  
15 Dicke: 0,05 mm, kristalliner Anteil: ca. 10%

Aramidpapier:  
20 Nomex® 411, 41 g/m<sup>2</sup> (Du Pont)

Aramidpapier mit Glimmer:  
Nomex® 418, 150 g/m<sup>2</sup> (Du Pont)

25 Glimmerpapier:  
75 bzw. 180 g/m<sup>2</sup> (Fa. Samica, UDD)

Isolierpapiere:  
Tufquin® 110 und 120, 90 bzw. 130 g/m<sup>2</sup> (Fa. Quin-T, USA)  
30 Cequin I und 3000, 140 g/m<sup>2</sup> (Fa. Quin-T, USA)

Glasvlies:  
50 g/m<sup>2</sup> (Fa. Schuller, BRD)

35 Glasgewebe:  
30 g/m<sup>2</sup> (Fa. Schuller, BRD)

40 Kupferfolie:  
0,017 mm (Fa. Gould, England)

Die Bestimmung des kristallinen Anteils (Kristallinitätsgrad) erfolgte mittels DSC (differential scanning calorimetry).

45 Die Haftung zwischen den einzelnen Formteilen in den Verbunden wurde durch die Schälfestigkeit gemäß DIN 53282 bestimmt. Als Maß für die Haftung dient die Kraft (N/15 mm), die zur Delaminierung erforderlich ist.

#### Beispiel 1

50 Eine Presse mit einer Preßfläche von 300·300 mm wurde auf 160°C vorgewärmt. Ein Glimmerpapier und eine PEEK-Folie wurden übereinandergelegt, zwischen zwei mit Trennmittel antiadhäsiv gemachten Aluminiumplatten in die Presse eingelegt und während 10 sec bei einem Druck von 2 bar verpreßt. Anschließend wurde der Verbund der Presse entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Verbund zeigte gute Haftung. Beim Versuch, den Verbund zu delaminieren war die Haftung zwischen Glimmerpapier und PEEK-Folie größer als der Zusammenhalt des Glimmerpapiers.

#### Beispiele 2 bis 15

65 Analog zu Beispiel 1 wurden Verbunde hergestellt, wobei jedoch die in Tabelle 2 angeführten Folien, Vliese bzw. Papiere verwendet wurden. Es wurden jeweils gut

haftende Verbunde erhalten. Die Schälfestigkeit des Aramidpapier/PEEK-Verbundes gemäß Beispiel 4 liegt bei 2 N/15 mm. Die Schälfestigkeit des PEEK/PEEK-Verbundes gemäß Beispiel 15 liegt bei 25 N/15 mm.

## Beispiele 16 bis 18

Analog zu Beispiel 1 wurden Verbunde hergestellt, wobei jedoch, wie in Tabelle 2 angeführt, PPS-Folien mit einer PEEK-Folie, mit Glimmerpapier und mit Aramidpapier verpreßt wurden. Die Preßtemperatur lag bei 120°C. Es wurden jeweils gut haftende Verbunde erhalten. Die Schälfestigkeit des PEEK/PPS-Verbundes gemäß Beispiel 16 lag bei 27 N/15 mm.

Tabelle 2: Verbunde

## Beispiel

- 1 Glimmerpapier/PEEK-Folie
- 2 Glimmerpapier/PEEK-Folie/Aramidpapier
- 3 Glimmerpapier/PEEK-Folie/Glimmerpapier
- 4 Aramidpapier/PEEK-Folie/Aramidpapier
- 5 Aramidpapier mit Glimmer/PEEK-Folie
- 6 Aramidpapier mit Glimmer/PEEK-Folie/Aramidpapier mit Glimmer
- 7 Tufquin® 110/PEEK-Folie
- 8 Tufquin® 120/PEEK-Folie
- 9 Cequin® 1/PEEK-Folie
- 10 Cequin® 3000/PEEK-Folie
- 11 Glasvlies/PEEK-Folie
- 12 Glasgewebe/PEEK-Folie/Glasgewebe
- 13 Kupferfolie/PEEK-Folie
- 14 Kupfergewebe/PEEK-Folie
- 15 PEEK-Folie/PEEK-Folie
- 16 PEEK-Folie/PPS-Folie
- 17 Glimmerpapier/PPS-Folie
- 18 Aramidpapier/PPS-Folie
- 19 Glimmerpapier/PETP-Folie/Glimmerpapier
- 20 Aramidpapier/PETP-Folie
- 21 PETP-Folie/PETP-Folie

## Beispiele 19 bis 21

Analog zu Beispiel 1 wurden Verbunde hergestellt, wobei jedoch wie in Tabelle 2 angeführt, PETP-Folien mit Glimmerpapier, mit Aramidpapier und mit einer zweiten PETP-Folien verpreßt wurden. Die Preßtemperatur lag bei 100°C. Es wurden jeweils gut haftende Verbunde erhalten. Beim Verbund gemäß Beispiel 20 war die Haftung zwischen Aramidpapier und PETP-Folie größer als der Zusammenhalt innerhalb des Aramidpapiers. Das Aramidpapier zerriß bereits bei 0,8 N/15 mm.

## Beispiel 22

Analog zu Beispiel 4 wurde ein Verbund aus Aramidpapier/PEEK-Folie/Aramidpapier hergestellt, jedoch mit dem Unterschied, daß die Preßtemperatur bei 146°C lag. Der Verbund zeigte eine geringere Haftung als jener gemäß Beispiel 4 und ließ sich leicht delaminieren. Die Schälfestigkeit liegt bei 0,1 N/15 mm.

## Beispiel 23

Mit Hilfe eines Rüttelsiebes wurde Calciumcarbonatpulver (MILLICARB 0,003 mm, Fa. Plüss-Stauffer,

Schweiz) in einer Menge von 3 g/m<sup>2</sup> auf eine PEEK-Folie aufgebracht und anschließend analog zu Beispiel 1 bei 160° verpreßt. Es wurde ein gut haftender Verbund erhalten.

## Beispiel 24

Um den Einfluß der Preßtemperatur auf die Schälfestigkeit der Verbunde aufzuzeigen, wurde analog zu Beispiel 1, jedoch bei den in Tabelle 3 angegebenen Temperaturen, sowie bei einem Druck von 2 bar und einer Preßzeit von 2 sec, ein PEEK/PEEK-Verbund sowie ein PEEK/Aramidpapier-Verbund hergestellt. Die Werte der Schälfestigkeiten in N/15 mm sind ebenfalls in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

## Schälfestigkeit der Verbunde (N/15 mm)

	Temperatur	PEEK-Folie/ PEEK-Folie	PEEK-Folie/ Aramidpapier
20			
25	130°C	0	0
	150°C	14	0,2
	170°C	25	0,3
	190°C	9	0,7
	210°C	10	0,5
30	250°C	6	0,5
	300°C	2	1,8

Die niederen Schälfestigkeiten der Verbunde mit Aramidpapier ergeben sich dadurch, daß das Aramidpapier bei etwa 0,7 N/15 mm zerreißt, obwohl es noch an der Folie haftet. Die Haftung an der Folie ist also größer als der innere Zusammenhalt des Aramidpapiers. Der relativ hohe Wert von 1,8 N/15 mm bei 300°C kommt vor allem dadurch zustande, daß das Aramidpapier in die bei dieser Temperatur bereits relativ weiche PEEK-Folie teilweise hineingedrückt wird, wodurch es zu einer zusätzlichen mechanischen Verankerung kommt.

## Patentansprüche

1. Verbunde bestehend aus Formteilen aus Polyarylenetherketonen (PAEK) und/oder Polyphenylensulfiden (PPS) und/oder thermoplastischen Polyester (PES) und gegebenenfalls weiteren Formteilen, die durch Verpressen der Formteile bei Temperaturen zwischen der Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>) und dem Schmelzpunkt der PAEK, PPS oder PES erhältlich sind.
2. Verbunde gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Formteile bei Temperaturen zwischen T<sub>g</sub> und (T<sub>g</sub> + 100°C) verpreßt werden.
3. Verbunde gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Formteile bei Temperaturen zwischen (T<sub>g</sub> + 10°C) und (T<sub>g</sub> + 60°C) verpreßt werden.
4. Verbunde gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Formteile aus PAEK, PPS und/oder PES einen kristallinen Anteil von 0 bis 15,96 aufweisen.
5. Verbunde gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die weiteren Formteile aus anorganischen oder organischen Papieren,

Vliesen, Geweben oder Fadengelegen, Metallfolien, Kunststoffolien, anorganischen oder organischen Pigmenten oder Pulvern bestehen.

6. Verfahren zur Herstellung von Verbunden gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet daß Formteile aus PAEK und/oder PPS und/oder PES und gegebenenfalls weitere Formteile bei Temperaturen zwischen  $T_g$  und dem Schmelzpunkt der PAEK, PPS oder PES miteinander verpreßt werden.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

BEST AVAILABLE COPY